

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. Juni 2001 (21.06.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/44347 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 65/26, 18/48 (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/12276 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 6. Dezember 2000 (06.12.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 199 60 148.8 14. Dezember 1999 (14.12.1999) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): HARRE, Kathrin [DE/DE]; Silcherstrasse 4, 01109 Dresden (DE). HÖPPNER, Gerd [DE/DE]; Waldweg 7, 01987 Schwarzheide (DE). GROSCH, Georg, Heinrich [DE/DE]; Berliner Strasse 16, 67098 Bad Dürkheim (DE). BAUER, Stephan [DE/DE]; Heinrich-Witte-Strasse 40, 49179 Ostercappeln (DE). WINKLER, Jürgen [DE/DE]; Ruhlander Str. 17b, 01987 Schwarzheide (DE). PAREDIS, Els [BE/BE]; Selsaetenstraat 15, B-2520 Ranst (BE). LORENZ, Reinhard [DE/DE]; Freisenbrock 61, 48366 Laer (DE). ROTERMUND, Inge [DE/DE]; Am Haag 5, 01990 Ortrand (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**
- Mit internationalem Recherchenbericht.
 - Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCTION OF POLYETHER ALCOHOLS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYETHERALKOHOLEN

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for the production of polyether alcohols by catalytic addition of at least two alkylene oxides to H-functional starting materials. Said method is characterised in that at least one multi-metal cyanide compound is used as catalyst and in the course of the addition to the starting material at least one oxyalkylene unit is incorporated, during which a common dosing of at least two alkylene oxides occurs, whereby during said common dosing the ratio of the amounts of alkylene oxides to each other is varied.

(57) **Zusammenfassung:** Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch katalytische Anlagerung von mindestens zwei Alkylenoxiden an H-funktionelle Startsubstanzen, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator mindestens eine Multimetallcyanidverbindung eingesetzt und im Verlaufe der Anlagerung der Alkylenoxide an die Startsubstanz mindestens ein Oxyalkylenblock eingebaut wird, bei dem eine gemeinsame Dosierung von mindestens zwei Alkylenoxiden erfolgt, wobei während der gemeinsamen Dosierung das Mengenverhältnis der Alkylenoxide zueinander im Gemisch verändert wird.



WO 01/44347 A1

Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft Polyetherole, ihre Herstellung sowie ihre Verwendung zur Herstellung von Polyurethanen.

Polyetheralkohole werden in großen Mengen zur Herstellung von
10 Polyurethanen eingesetzt. Ihre Herstellung erfolgt zumeist durch katalytische Anlagerung von niederen Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid und Propylenoxid, an H-funktionelle Starter. Als Katalysatoren werden zumeist basische Metallhydroxide oder Salze verwendet, wobei das Kaliumhydroxid die größte praktische
15 Bedeutung hat.

Für viele technische Anwendungsgebiete werden Polyetheralkohole eingesetzt, deren Polyetherketten aus mehr als einem Alkylenoxid aufgebaut sind. In der Technik werden zumeist niedere Alkylen-
20 oxide, wie Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid eingesetzt, wobei Ethylenoxid und Propylenoxid die größte praktische Bedeutung haben. Die Anlagerung kann dabei nach der sogenannten blockweisen Fahrweise erfolgen, das heißt, es wird jeweils nur ein Alkylenoxid gleichzeitig angelagert. Die so hergestellten
25 Polyetheralkohole weisen Polyetherketten auf, in denen nacheinander Bereiche mit Segmenten aus einem Alkylenoxid angeordnet sind. Eine weitere Möglichkeit der Herstellung von Polyetheralkoholen aus mindestens zwei Alkylenoxiden besteht in der sogenannten statistischen Anlagerung der Alkylenoxide, auch als
30 Heteric bezeichnet. Dabei werden die Alkylenoxide in Form einer Mischung zu dem Reaktionsgemisch dosiert. Diese Mischungen enthalten üblicherweise die Alkylenoxide in einem konstanten Mengenverhältnis. Diese Art der Dosierung der Alkylenoxide wird im
folgenden als klassische Statistik bezeichnet. Unter dem Mengen-
35 verhältnis wird hierbei der Quotient aus der Menge der Alkylenoxide verstanden, wobei es unerheblich ist, ob es sich bei der "Menge" um das Gewicht oder die Stoffmenge, ausgedrückt z.B. in der Einheit mol, der Alkylenoxide handelt.

40 Die genannten Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen weisen Nachteile auf, die sich insbesondere bei der Verwendung von Katalysatoren mit einer hohen katalytischen Aktivität, bei denen die Anlagerung der Alkylenoxide mit einer hohen Geschwindigkeit abläuft, bemerkbar machen. So kommt es bei
45 der Verwendung von Multimetallcyanidkatalysatoren, auch als DMC-Katalysatoren bezeichnet, zur Herstellung von Polyetheralkoholen bei der Anlagerung von mehreren Alkylenoxiden häufig

2

zu Qualitätsproblemen bei den Polyetheralkoholen. Bei der blockweisen Anlagerung der Alkylenoxide kommt es häufig zu einer sehr hohen Molgewichtsverteilung und zu Trübungen im Polyetheralkohol, bei der statistischen Fahrweise tritt häufig ein für viele

- 5 Anwendungen zu hoher Gehalt an Ethylenoxidsegmenten am Kettenende auf. Bei der Anlagerung von endständigen Ethylenoxid-Blöcken an Propoxylate oder Blöcke aus statistischen Gemischen von Alkylenoxiden kommt es zur Bildung von sehr hochmolekularen Ethoxylaten, die einen großen Teil des zugeführten Ethylenoxid binden. Diese
- 10 Polyole haben für die Verarbeitung unerwünscht hohe Viskositäten. Das hat zudem zur Folge, daß zum Erzielen der für Reaktivpolyole gewünschten hohen Gehalte an endständigem Ethylenoxid der Gehalt an Ethylenoxid im Polyetheralkohol sehr hoch sein muß, wodurch die Hydrophilie der Polyether stark zunimmt. Selbst in den Fäl-
- 15 len, in denen eine Verarbeitung dieser Polyether zum Polyurethanschaum möglich ist, entstehen in der Folge stark hydrolyseanfällige Schäume. Ein weiteres Problem ergibt sich oft daraus, daß in dem Polyol bei der Verarbeitung zur Polyol-Komponente, die dann in der Urethanreaktion eingesetzt wird, verschiedene
- 20 organische oder anorganische Stoffe wie z.B. Wasser, Glyzerin, Katalysatoren, die übliche Rezepturbestandteile bei der Herstellung von Polyurethanen sind, gelöst werden müssen. Daher sind Art der Blöcke, Blocklängen und Blockverteilungen häufig engen Grenzen unterworfen.
- 25 In WO 97/27,236 (EP 876,416) wird ein Polyetheralkohol für den Einsatz in hochelastischen Weichschäumen beschrieben, der aus einem Propylenoxid-Innenblock, der höchstens 35 Gew.-% der gesamten Alkylenoxidgehalt umfaßt, und einem oder mehreren externen
- 30 Blöcken aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit einem Gehalt von mindestens 2 Gew.-% Ethylenoxid besteht, wobei der Innenblock zumindest teilweise und die externen Blöcke vollständig mittels Multimetallcyanidkatalysatoren katalysiert werden. Derartige Polyetheralkohole sind jedoch zumeist wesentlich reaktiver als
- 35 handelsübliche, basisch katalysierte Polyetheralkohole und können somit nicht ohne weiteres in bekannte Polyurethansysteme eingearbeitet werden. Außerdem weisen die so hergestellten Polyetheralkohole meist Trübungen auf.
- 40 Die geschilderten Probleme zeigen sich besonders bei Polyurethanschäumen, insbesondere bei Weichschäumen, und am deutlichsten bei Blockweichschäumen. Insbesondere kommt es zu Rißbildungen im Schaum und zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften der Schaumstoffe.

3

Bei Verwendung von Multimetallcyanidkatalysatoren lassen sich hohe Gehalte an endständigen primären Hydroxyl-Gruppen mittels Ethylenoxid-Endblöcken nur um den Preis hoher Hydrophilie und extrem hoher Viskositäten einstellen.

5

In DD-A-275 695 wird ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen beschrieben, bei dem Ethylenoxid und Propylenoxid in einer statistischen Mischung angelagert werden, wobei innerhalb der Statistik der Anteil der Alkylenoxide in der Mischung gleichmäßig zueinander steigt bzw. fällt. Auf Grund der geringen katalytischen Aktivität der als Katalysator eingesetzten Kalilauge erfolgt der Einbau der Alkylenoxide in die Polyetherkette jedoch nicht in der dosierten Weise, sondern wird durch Rückvermischung mit vorher dosiertem, aber noch nicht angelagertem Alkylenoxid verändert. Dadurch lassen sich die gewünschten Blockaufbaustrukturen nur eingeschränkt realisieren, und die Eigenschaften der so hergestellten Polyetheralkohole unterscheiden sich teilweise nur wenig von denen der mittels klassischer Statistik hergestellten Polyetheralkohole. Dieser Mangel ließe sich zwar durch langsamere Dosierung beheben, dies würde aber zu unwirtschaftlich langen Chargenlaufzeiten führen. Die Verwendung von nicht hochaktiven Katalysatoren, wie Kalilauge, führt während der Synthese zu unerwünschten Nebenreaktionen, die sowohl Verluste an Alkylenoxid verursachen als auch die Produktqualität schmälern. So lassen sich auch Jodzahlen kleiner 0,4 nicht erreichen, was für ein immer noch merkliches Niveau an Nebenreaktionen spricht. Besonders die Bildung von ungesättigten Bestandteilen führt zum Verlust von Hydroxyl-Funktionalität, wodurch die in der Polyurethanreaktion benötigte Polyetherolmenge steigt. Auch Bildung von färbenden oder Geruchsgebenden Nebenprodukten beeinträchtigen die derart hergestellten Polyetherole.

Außerdem muß der Ausgangspunkt und der Endpunkt der in DD-A-275 695 beschriebenen Dosierung jeweils ein reines Alkylenoxid sein. Dadurch lassen sich die in DD-A-275 695 beschriebenen statistischen Blöcke nicht immer vorteilhaft mit klassischen statistischen Blöcken kombinieren. So sind keine Polyole mit mittleren Gehalten an primären Hydroxylgruppen zugänglich. Weiterhin enthalten Polyetheralkohole, die nach dieser Fahrweise hergestellt wurden und mit Ethylenoxid beginnen, immer Kettenabschnitte, die aus reinem Ethylenoxid bestehen. Diese führen zu unerwünscht hoher Hydrolyseanfälligkeit, zu hohen Viskositäten und zu Trübungsanfälligkeit des Polyethers. Wenn diese Statistiken mit Ethylenoxid enden, machen sich die Rückvermischungseffekte unangenehm bemerkbar, so daß am Kettenende immer auch etwas Propylenoxid zu finden ist.

4

Aufgabe der Erfindung war es, Polyetheralkohole bereitzustellen, die durch katalytische Anlagerung von mindestens zwei Alkylenoxiden an H-funktionelle Startsubstanzen herstellbar sind, keine Trübungen aufweisen, für die Verarbeitung günstige Viskositäten besitzen und problemlos zu Polyurethanen, insbesondere Polyurethan-Weichschaumstoffen, verarbeitet werden können. Zudem sollte der Gehalt an Alkylenoxiden am Ende der Polyetherkette gezielt einstellbar sein. Hochmolekulare Flanken, wie sie bei der bei der Anlagerung von Alkylenoxiden nach üblicher Blockfahrweisen bei der Verwendung von DMC-Katalysatoren zur Herstellung der Polyetheralkohole auftreten, sollen vermieden werden. Zudem sollen lange Umschalt- und Druckstabilisierungsphasen, die üblicherweise zwischen den einzelnen Blöcken notwendig sind, vermieden werden.

- 15 Die Aufgabe konnte überraschenderweise gelöst werden durch ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen mittels katalytischer Anlagerung von mindestens zwei Alkylenoxiden an H-funktionelle Startsubstanzen, wobei im Verlaufe der Anlagerung der Alkylenoxide an die Startsubstanz mindestens eine gemeinsame Dosierung von zwei Alkylenoxiden erfolgt, bei der im Verlaufe der Dosierung das Mengenverhältnis der Alkylenoxide im Gemisch verändert wird.

Diese Art der Dosierung wird im folgenden als dynamische Fahrweise bezeichnet.

Unter dem Begriff "Mengenverhältnis" wird hierbei, wie oben beschrieben, der Quotient der Mengen der während der dynamischen Fahrweise dosierten Alkylenoxide verstanden.

- 30 Gegenstand der Erfindung ist demzufolge ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch katalytische Anlagerung von mindestens zwei Alkylenoxiden an H-funktionelle Startsubstanzen, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator mindestens eine Multimetallcyanidverbindung eingesetzt sowie im Verlaufe der Anlagerung der Alkylenoxide an die Startsubstanz mindestens ein Oxyalkylenblock eingebaut wird, bei dem eine gemeinsame Dosierung von mindestens zwei Alkylenoxiden erfolgt, wobei während der gemeinsamen Dosierung das Mengenverhältnis der Alkylenoxide zueinander im dosierten Gemisch verändert wird.

- Gegenstand der Erfindung sind weiterhin die nach dem genannten Verfahren hergestellten Polyetheralkohole, deren Verwendung zur Herstellung von Polyurethanen, insbesondere Polyurethan-Weichschaumstoffen, und die unter Verwendung der Polyetheralkohole hergestellten Polyurethane.

5

Die Änderung des Mengenverhältnisses der Alkylenoxide kann dabei linear oder nichtlinear erfolgen. Unter einer linearen Änderung des Mengenverhältnisses der Alkylenoxide wird verstanden, daß sich das Mengenverhältnis der Alkylenoxide in einer gleichen
5 Zeiteinheit um den gleichen Wert ändert. Beim Auftragen des Mengenverhältnisses der Alkylenoxide gegen die Zeit ergibt sich in diesem Falle eine Gerade. Unter einer nichtlinearen Änderung des Mengenverhältnisses der Alkylenoxide wird verstanden, daß der Wert für die Änderung des Mengenverhältnisses in einer gleichen
10 Zeiteinheit unterschiedlich ist. Beim Auftragen des Mengenverhältnisses der Alkylenoxide gegen die Zeit ergibt sich in diesem Falle eine Kurve, die sich nicht durch eine Gerade beschreiben läßt. Diese Kurve kann auch einen exponentiellen Verlauf haben.

15

Die dynamische Fahrweise kann so gestaltet werden, daß die Gesamtmenge des in einer Zeiteinheit dosierten Alkylenoxids während der gesamten dynamischen Fahrweise konstant ist, es ist jedoch auch möglich, die Gesamtmenge des in einer Zeiteinheit
20 dosierten Alkylenoxids im Verlaufe der dynamischen Fahrweise zu ändern. Dies kann zum einen erfolgen, indem die Menge des einen Alkylenoxids konstant bleibt und die Menge des anderen Alkylenoxids verändert wird, es ist jedoch auch möglich, die Menge beider Alkylenoxide zu verändern, wobei, wie ausgeführt, das Mengen-
25 verhältnis der Alkylenoxide zueinander sich verändern muß.

Die dynamische Fahrweise kann so durchgeführt werden, daß der Gehalt eines der Alkylenoxide in ihrem Verlauf kontinuierlich gesenkt wird, bis ein gewünschter Gehalt dieses Alkylenoxids im
30 Gemisch erreicht oder nur noch das andere Alkylenoxid zudosiert wird. Es ist auch möglich, die dynamische Fahrweise so durchzuführen, daß der Gehalt eines der Alkylenoxide im Gemisch zunächst kontinuierlich erhöht und danach, sofort oder auch nach einer Phase mit konstantem Mengenverhältnis an Alkylen-
35 oxiden, kontinuierlich gesenkt wird. Zu Beginn und zum Ende der dynamischen Fahrweise können jeweils eines oder beide Alkylenoxide im dosierten Gemisch vorliegen.

In der einfachsten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Ver-
40 fahrens besteht die gesamte Polyetherkette aus einem nach der dynamischen Fahrweise angelagerten Block.

Vorzugsweise wird jedoch nur ein Teil der Polyetherkette nach der dynamischen Fahrweise und das restliche Alkylenoxid nach der
45 bekannten blockweisen oder statistischen Fahrweise angelagert. In die Polyetherkette können dabei ein oder mehrere Alkylenoxid-

6

blöcke, die nach der dynamischen Fahrweise angelagert wurden, eingebaut sein.

Die Alkylenoxidblöcke, die nach der dynamischen Fahrweise angelagert wurden, können am Anfang, am Ende oder in der Mitte der Polyetherkette angeordnet sein.

Bei der Anlagerung eines Alkylenoxidblockes nach der dynamischen Fahrweise ist es möglich, unmittelbar an diesen Block mindestens einen nur aus einem Alkylenoxid bestehenden Block anzulagern. Dies wird vorzugsweise so durchgeführt, daß im zudosierten Gemisch während der dynamischen Fahrweise der Gehalt des Alkylenoxids, das nicht zum Aufbau des nachfolgenden Blocks verwendet wird, kontinuierlich soweit gesenkt wird, daß sein Gehalt im Gemisch schließlich Null beträgt, und danach das andere Alkylenoxid allein weiterdosiert wird. Es ist jedoch auch möglich, daß am Ende der dynamischen Fahrweise noch beide Alkylenoxide im Gemisch vorliegen und danach die Dosierung eines der Alkylenoxide beendet und nur noch das andere Alkylenoxid dosiert wird.

Es ist auch möglich, unmittelbar an den Alkylenoxidblock, der nach der dynamischen Fahrweise angelagert wurde, mindestens einen Block aus zwei Alkylenoxiden nach der klassischen statistischen Fahrweise anzulagern. Hierbei ist es möglich, die dynamische Fahrweise bis zu dem Mengenverhältnis der Alkylenoxide zu führen, in dem der nachfolgende statistische Block angelagert wird, und in diesem Mengenverhältnis die Alkylenoxide weiter zu dosieren, oder aber die dynamische Dosierung abubrechen und danach die Alkylenoxide in dem Verhältnis, in dem sie in dem nachfolgenden Block angelagert werden sollen, weiter zu dosieren.

Ebenso ist es möglich, vor dem Alkylenoxidblock, der nach der dynamischen Fahrweise angelagert wurde, mindestens einen Block aus nur einem Alkylenoxid oder zwei Alkylenoxiden in klassischer statistischer Fahrweise anzulagern. Auch hier kann das Mengenverhältnis der Alkylenoxide am Ende dieses Blockes gleich oder verschieden von dem Mengenverhältnis der Alkylenoxide zu Beginn der dynamischen Fahrweise sein.

Wie oben ausgeführt, ist es möglich, den Block in dynamischer Fahrweise unmittelbar an die Startsubstanz anzulagern. Dabei kann dieser Block zu Beginn der Dosierung, wie oben beschrieben, ein oder beide Alkylenoxide enthalten und nach jeder der beschriebenen Varianten der dynamischen Fahrweise dosiert werden. Daran kann sich, wie beschrieben, mindestens ein reiner Alkylenoxidblock oder mindestens ein Alkylenoxidblock nach klassischer statistischer Anlagerung anschließen. Die Polyetherkette kann

7

auch noch mindestens einen weiteren Alkylenoxidblock, der nach der dynamischen Fahrweise angelagert wurde, enthalten.

Weiterhin kann auch am Kettenende ein Alkylenoxidblock, der nach
5 der dynamischen Fahrweise angelagert wurde, eingebaut werden. Auch bei diesem Block sind alle beschriebenen Ausgestaltungen der dynamischen Fahrweise möglich. So kann dieser Block am Anfang ein oder beide Alkylenoxide enthalten, und am Ende der Dosierung kann noch eines oder beide Alkylenoxide dosiert werden.

10 Bei Alkylenoxidblöcken, die nach der statistischen Fahrweise angelagert wurden und die sich in der Mitte der Polyetherkette befinden, sind ebenfalls alle der beschriebenen Ausgestaltungen möglich. Sie können sich also an einen Alkylenoxidblock aus nur
15 einem Alkylenoxid oder einen klassischen statistischen Block mit der gleichen oder einer anderen Zusammensetzung wie zu Beginn der dynamischen Fahrweise anschließen und zu Beginn der Dosierung nur das vorher allein dosierte Alkylenoxid oder ein Gemisch der zur Dosierung des dynamischen Blocks verwendeten Alkylenoxide
20 enthalten. Am Ende des dynamischen Blocks kann ebenfalls nur ein oder beide Alkylenoxide vorliegen. Danach kann ebenfalls ein reiner Alkylenoxidblock oder ein klassischer statistischer Alkylenoxidblock angelagert werden, wobei dieser Block an seinem Anfang das gleiche oder ein anderes Mengenverhältnis der
25 Alkylenoxide zueinander haben kann, als am Ende des dynamischen Blocks vorliegt.

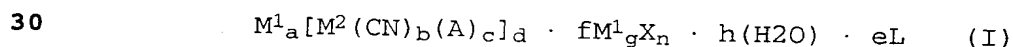
Übliche Polyetheralkohole für Anwendungen im Polyurethan-Formweichschaum oder in Polyurethan-Elastomeren bestehen zumeist
30 aus einem Innenblock aus Propylenoxid oder einem klassischen statistischen Gemisch aus Ethylenoxid und Propylenoxid. Daran schließt sich ein reiner Ethylenoxid-Block an, der benötigt wird, um einen hohen Gehalt an primären Hydroxyl-Gruppen einzustellen. Bei der Verwendung Multimetallcyanidkatalysatoren entstehen bei
35 dieser Fahrweise hochviskose, trübe Polyether mit niedrigen Gehalten an primären Hydroxyl-Gruppen. Der Gehalt an primären Hydroxylgruppen kann zwar durch Anlagerung längerer Ethylenoxid-Ketten erhöht werden, jedoch steigt damit auch die Hydrophilie der Polyetheralkohole unerwünscht stark an. Wird jedoch am Ende
40 der Polyetherkette ausgehend von einem klassischen statistischen Block oder einem Block aus nur einem Alkylenoxid ein Block in dynamischer Fahrweise mit einem erhöhten Ethylenoxid-Gehalt am Ende der Dosierung angelagert, so lassen sich die gewünschten Gehalte an primären Hydroxyl-Gruppen einstellen, ohne daß am
45 Kettenende lange Ethylenoxid-Blöcke angelagert werden müssen.

8

Zur Anwendung von Polyolen im Blockweichschaum werden dagegen vorzugsweise Polyetheralkohole mit Gehalten an primären Hydroxyl-Gruppen <10 % eingesetzt. Andererseits sollte ein gewisser Gehalt an Ethylenoxid in der Kette vorhanden sein, da Ethylen-oxid in der Polyetherkette die Löslichkeit von Wasser und verschiedenen anderen für die Polyurethan-Herstellung notwendigen Zusatzstoffen im Polyol verbessert und außerdem preisgünstiger als Propylenoxid ist. Zudem ist ein gewisser Gehalt an Ethylen-oxid in der äußeren Polyetherkette günstig, um Geschlossenzellig-keit im Schaum zu vermeiden. Bei der klassischen statistischen Fahrweise kann der Gehalt an Ethylenoxid jedoch gewisse Grenzen nicht überschreiten, da zu viel Ethylenoxid am Ende der Kette zu einem unerwünschten erhöhten Gehalt an primären Hydroxyl-Gruppen führt. Wird jedoch ein Gemisch aus Alkylenoxiden nach der dynamischen Fahrweise angelagert, bei dem der Gehalt an Ethylenoxid gegen Ende der Kette durch Abmagerung seines Gehaltes im Alkylenoxidgemisch gesenkt wird, so lassen sich hohe Gehalte an Ethylenoxid in die Kette einbauen, ohne daß es zum unerwünschten Effekt der Erhöhung der Reaktivität durch primäre Hydroxyl-Gruppen kommt. Auch ein zusätzlicher kurzer Block aus reinem Propylenoxid am Ende der Kette ist möglich.

Besonders vorteilhaft zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignet sind Multimetallcyanidkatalysatoren, da sie eine sehr hohe Aktivität aufweisen und dadurch gewährleisten, daß das dosierte Alkylenoxid sofort in die Kette eingebaut wird.

Diese haben üblicherweise die allgemeine Formel (I)



ist, wobei

- M^1 ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Mo^{4+} , Mo^{6+} , Al^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Sr^{2+} , W^{4+} , W^{6+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} ,
- M^2 ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ir^{3+}

bedeuten und M^1 und M^2 gleich oder verschieden sind,

- A ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat,

9

- X ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat,
- 5 L ein mit Wasser mischbarer Ligand, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Alkohole Aldehyde, Ketone, Ether, Polyether Ester, Harnstoffe, Amide, Nitrile, und Sulfide,
- bedeuten, sowie
- 10 a, b, c, d, g und n so ausgewählt sind, daß die Elektro-neutralität der Verbindung gewährleistet ist, und
- e die Koordinationszahl des Liganden, eine gebrochene oder
- 15 ganze Zahl größer gleich 0
- f eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich 0
- h eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich 0
- 20 bedeuten.

Die Herstellung dieser Verbindungen erfolgt nach allgemein bekannten Verfahren, indem man die wäßrige Lösung eines wasserlöslichen Metallsalzes mit der wäßrigen Lösung einer Hexacyano-

25 metallatverbindung, insbesondere eines Salzes oder einer Säure, vereinigt und dazu während oder nach der Vereinigung einen wasserlöslichen Liganden gibt.

Der Katalysator wird zumeist in einer Menge von kleiner 1 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von kleiner 0,5 Gew.-%, besonders

30 bevorzugt in einer Menge von kleiner 1000 ppm und insbesondere in einer Menge von kleiner 500 ppm, jeweils bezogen auf das Gewicht des Polyetheralkohols, eingesetzt.

35 Als Alkylenoxide für das erfindungsgemäße Verfahren können Ethylenoxid, 1,2-Epoxypropan (Propylenoxid), 1,2-Methyl-2-ethoxypropan, 1,2-Epoxybutan, 2,3-Epoxybutan (Butylenoxid), 1,2-Methyl-3-ethoxybutan, 1,2-Epoxypentan, 1,2-Methyl-3-ethoxypentan, 1,2-Epoxyhexan, 1,2-Epoxyheptan, 1,2-Epoxyoctan, 1,2-Epoxynonan,

40 1,2-Epoxydecan, 1,2-Epoxyundecan, 1,2-Epoxydodecan, Styroloxid, 1,2-Epoxycyclopentan, 1,2-Epoxycyclohexan, (2,3-Epoxypropyl)-benzol, Vinyloxiran, 3-Phenoxy-1,2-epoxypropan, 2,3-Epoxy-methyl-ether, 2,3-Epoxy-äthylether, 2,3-Epoxyisopropylether, 2,3-Epoxy-1-propanol, (3,4-Epoxybutyl)stearat, 4,5-Epoxy-pentyl-

45 acetat, 2,3-Epoxypropylmethacrylat, 2,3-Epoxypropylacrylat, Glyceridylbutyrat, Methylglycidat, Ethyl-2,3-epoxybutanoat, 4-(Trimethylsilyl)butan-1,2-epoxid, 4-(Triethylsilyl)butan-1,2-epoxid,

10

3-(Perfluoromethyl)-propenoxid, 3-(Perfluoroethyl)-propenoxid, 3-(Perfluorobutyl)propenoxid, 4-(2,3-Epoxypropyl)morpholin, 1-(Oxiran-2-ylmethyl)pyrrolidin-2-on.

- 5 Bevorzugt eingesetzt werden Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid, besonders bevorzugt werden Ethylenoxid und Propylenoxid.

- Als H-funktionelle Startsubstanzen werden insbesondere 2- bis 8-funktionelle Alkohole, eingesetzt. Zur Herstellung von Polyetheralkoholen für den Einsatz in Polyurethan-Weichschaumstoffen, die besonders vorteilhaft nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden können, kommen insbesondere zwei- und drei-funktionelle Alkohole, beispielsweise Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Glyzerin, Trimethylolpropan oder Pentaerythrit zum Einsatz. Die genannten Alkohole können einzeln oder in beliebigen Gemischen untereinander eingesetzt werden.
- 10 20 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zu Beginn der Umsetzung die Startsubstanz vorgelegt und, soweit notwendig, Wasser und andere leicht flüchtige Verbindungen entfernt. Dies erfolgt zumeist durch Destillation, vorzugsweise unter Vakuum oder unter Anwendung von Vakuumstripping mit Trägergasen. Dabei kann der Katalysator bereits in der Startsubstanz vorhanden sein, es ist jedoch auch möglich, den Katalysator erst nach der Behandlung der Startsubstanz zuzusetzen. Bei der letztgenannten Variante wird der Katalysator thermisch weniger belastet. Vor der Dosierung der Alkylenoxide ist es üblich, den Reaktor zu inertisieren, um unerwünschte Reaktionen der Alkylenoxide mit Sauerstoff zu vermeiden. Danach erfolgt die Dosierung der Alkylenoxide, wobei die Anlagerung in der oben beschriebenen Weise durchgeführt wird. Die Anlagerung der Alkylenoxide erfolgt zumeist bei Drücken im Bereich von 0,01 bar und 10 bar und 35 Temperaturen im Bereich von 50 bis 200°C, vorzugsweise 90 bis 150°C.

- Die Reaktion kann kontinuierlich oder batchweise durchgeführt werden. Nach Beendigung der Umsetzung werden die nicht umgesetzten Monomeren und leichtflüchtige Verbindungen aus der Reaktionsmischung entfernt, üblicherweise mittels Destillation. Bei Verwendung von DMC-Katalysatoren kann der Katalysator prinzipiell im Polyetheralkohol verbleiben, er kann jedoch auch entfernt werden, beispielsweise durch Behandlung mit Oxidationsmitteln und Abtrennung der gebildeten unlöslichen Verbindungen.
- 40 45

11

- Wie ausgeführt, können die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyetheralkohole vorzugsweise zur Herstellung von Polyurethanen, und hierbei insbesondere zur Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen, eingesetzt werden. Die Herstellung
- 5 der Polyurethane erfolgt nach an sich bekannten Verfahren durch Umsetzung der erfindungsgemäßen Polyetheralkohole, gegebenenfalls im Gemisch mit anderen Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen, mit Polyisocyanaten. Diese Umsetzung wird vorzugsweise in Anwesenheit der üblichen
- 10 Katalysatoren, Treibmittel sowie Hilfs- und Zusatzstoffe durchgeführt. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyetheralkohole können dabei einzeln oder im Gemisch mit anderen H-funktionellen Verbindungen eingesetzt werden.
- 15 Als Polyisocyanate kommen hierbei alle Isocyanate mit zwei oder mehreren Isocyanatgruppen im Molekül zum Einsatz. Dabei können sowohl aliphatische Isocyanate, wie Hexamethyldiisocyanat (HDI) oder Isophorondiisocyanat (IPDI), oder vorzugsweise aromatische Isocyanate, wie Toluyldiisocyanat (TDI), Diphenylmethandiisocyanat (MDI) oder Mischungen aus Diphenylmethandiisocyanat und
- 20 Polymethylenpolyphenylenpolyisocyanaten (Roh-MDI) verwendet werden. Es ist auch möglich, Isocyanate einzusetzen, die durch den Einbau von Urethan-, Uretidion-, Isocyanurat-, Allophanat-, Uretonimin- und anderen Gruppen modifiziert wurden, sogenannte
- 25 modifizierte Isocyanate.
- Als Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen, die im Gemisch mit den erfindungsgemäßen Polyetheralkoholen eingesetzt werden, können Amine, Mercaptane, vor-
- 30 zugsweise jedoch Polyole verwendet werden. Unter den Polyolen haben die Polyetherpolyole und die Polyesterpolyole die größte technische Bedeutung. Die zur Herstellung von Polyurethanen eingesetzten Polyetherpolyole werden zumeist durch basisch katalysierte Anlagerung von Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid
- 35 und/oder Propylenoxid, an H-funktionelle Startsubstanzen hergestellt. Polyesterpolyole werden zumeist durch Veresterung von mehrfunktionellen Carbonsäuren mit mehrfunktionellen Alkoholen hergestellt.
- 40 Zu den Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen gehören auch die Kettenverlängerer und/oder Vernetzer, die gegebenenfalls mit eingesetzt werden können. Dabei handelt es sich um mindestens zweifunktionelle Amine und/oder Alkohole mit Molekulargewichten im Bereich von 60 bis 400.
- 45

12

- Als Treibmittel wird zumeist Wasser und/oder bei der Reaktions-temperatur der Urethanreaktion gasförmige, gegenüber den Ausgangsstoffen der Polyurethane inerte Verbindungen, sogenannte physikalisch wirkende Treibmittel, sowie Gemische daraus eingesetzt.
- 5 gesetzzt. Als physikalisch wirkende Treibmittel werden Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, halogenierte Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Ketone, Acetale, Ether, Inertgase wie Kohlendioxid und/oder Edelgase eingesetzt.
- 10 Als Katalysatoren werden insbesondere Aminverbindungen und/oder Metallverbindungen, insbesondere Schwermetallsalze und/oder metallorganische Verbindungen, eingesetzt. Insbesondere werden als Katalysatoren tertiäre Amine und/oder organische Metallverbindungen verwendet.
- 15 Als Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe werden beispielsweise Trennmittel, Flammenschutzmittel, Farbstoffe, Füllstoffe und/oder Verstärkungsmittel verwendet.
- 20 In der Technik ist es üblich, alle Einsatzstoffe mit Ausnahme der Polyisocyanate zu einer sogenannten Polyolkomponente zu vermischen und diese mit den Polyisocyanaten zum Polyurethan umzusetzen.
- 25 Die Herstellung der Polyurethane kann nach dem sogenannten one-shot-Verfahren oder nach dem Prepolymerverfahren erfolgen. Die Polyurethan-Weichschaumstoffe können sowohl Blockschäume als auch Formschäume sein.
- 30 Eine Übersicht über die Einsatzstoffe für die Herstellung von Polyurethanen sowie die dazu angewendeten Verfahren findet sich beispielsweise im Kunststoffhandbuch, Band 7 "Polyurethane", Carl-Hanser-Verlag München Wien, 1. Auflage 1966, 2. Auflage 1983 und 3. Auflage 1993.
- 35 Die erfindungsgemäßen Polyetheralkohole weisen eine sehr enge Molgewichtsverteilung und überraschenderweise keinerlei Trübung auf. Auf Grund der sehr hohen Reaktionsgeschwindigkeit bei der Anlagerung der Alkylenoxide mittels DMC-Katalysatoren ist die
- 40 Anlagerung der Alkylenoxide an die Startsubstanz kontrolliert möglich. Insgesamt kann durch die dynamische Fahrweise die Zahl derjenigen Blöcke verringert werden, bei denen am Ende des Blockes ein Wechsel des Alkylenoxids oder des Mengenverhältnisses der Alkylenoxide in einer nachfolgenden klassischen Statistik
- 45 notwendig ist. Dadurch ergibt sich bei der Herstellung ein Zeitvorteil, da die zwischen den Blöcken durch den Wechsel der

13

Alkylenoxiddosierung meist notwendige Dosierpause und Stabilisierungsphase entfällt.

Die Erfindung soll durch die nachstehenden Beispiele näher beschrieben werden:

Beispiel 1

1000 ml starksaurer Ionenaustauscher (K2431, Fa. Bayer) wurden
10 mit zweimal mit 450 g HCl (37 % HCl-Gehalt) regeneriert und
danach mit Wasser solange gewaschen bis der Ablauf neutral war.
Danach gab man eine Lösung von 80,8 g $K_3[Co(CN)_6]$ in 250 ml Wasser
auf die Austauschersäule. Die Säule wurde danach solange eluiert
bis der Auslauf wieder neutral war. Das Co:K-Verhältnis im ge-
15 wonnen Eluat war größer 10:1. Die 1269 g Eluat wurden auf 40°C
temperiert und anschließend unter Rühren mit einer Lösung von
80,0 g Zn(II)-Acetat-Dihydrat in 240 g Wasser versetzt. An-
schließend wurden zur Suspension 276,4 g tert.-Butanol zugegeben
und die Suspension bei 40°C weitere 30 min gerührt. Danach wurde
20 der Feststoff abgesaugt und auf dem Filter mit 300 ml tert.-
Butanol gewaschen. Der so behandelte Festkörper wurde bei Raum-
temperatur getrocknet.

Beispiel 2

25 Auf eine Säule mit frisch regenerierten 5000 ml stark saurer
Ionenaustauscher (K2431, Fa. Bayer) gab man eine Lösung von 400 g
 $K_3[Co(CN)_6]$ in 1300 ml Wasser. Die Säule wurde danach solange
eluiert bis der Auslauf wieder neutral war. Das Co:K-Verhältnis
30 im gewonnen Eluat war größer 10:1. 5000 g Eluat wurden auf 40°C
temperiert und anschließend unter Rühren (Schraubenrührer,
U=500/min) mit einer Lösung von 396 g Zn(II)-Acetat-Dihydrat in
1400 g Wasser versetzt. Anschließend wurden zur Suspension 1400 g
tert.-Butanol zugegeben und die Suspension bei 40°C weitere 30 min
35 gerührt. Danach wurde der Feststoff abgesaugt. Der Feststoff
wurde anschließend mit 4000 ml tert.-Butanol aufgeschlämmt und
erneut abfiltriert. Der so behandelte Festkörper wurde bei 50°C
und 25 mbar Vakuum getrocknet.

40 Beispiel 3

7 l stark saurer Ionenaustauscher, der sich in der Natriumform
befand, (Amberlite 252 Na, Fa. Rohm&Haas) wurden in eine Aus-
tauschersäule (Länge 1 m, Volumen 7,7 l) gefüllt. Der Ionen-
45 austauscher wurde anschließend die H-Form überführt, indem 10
%ige Salzsäure mit einer Geschwindigkeit von 2 Bettvolumen pro
Stunde 9 Stunde lang über die Austauschersäule gefahren wurde,

14

bis der Na-Gehalt im Austrag kleiner 1 ppm betrug. Anschließend wurde der Ionenaustauscher mit Wasser neutral gewaschen.

Der regenerierte Ionenaustauscher wurde nun benutzt, um eine im wesentlichen alkalifreie Hexacyanocobaltatsäure herzustellen. Dazu wurde eine 0,24 molare Lösung von Kaliumhexacyanocobaltat in Wasser mit einer Geschwindigkeit von einem Bettvolumen pro Stunde über den Austauscher gefahren. Nach 2,5 Bettvolumen wurde von der Kaliumhexacyanocobaltat-Lösung auf Wasser gewechselt. Die erhaltenen 2,5 Bettvolumen hatten im Mittel einen Gehalt von Hexacyanocobaltatsäure von 4,5 Gew.-% und Alkaligehalte kleiner 1 ppm.

Die im weiteren verwendete Hexacyanocobaltatsäure-Lösung wurde entsprechend mit Wasser verdünnt.

2432,9 g der wässrigen Hexacyanocobaltsäure-Lösung (Cobaltgehalt 6 g/l) wurden auf 40°C temperiert und unter Rühren (Blattrührer, $U=500 \text{ min}^{-1}$) 120 ml des Tensids Pluronic® PE 6100 (BASF Aktiengesellschaft, Coblockpolymeres aus Propylenoxid und Ethylenoxid) zugegeben und gelöst. Anschließend wurde unter Rühren (Blattrührer, $U=500 \text{ min}^{-1}$) eine Lösung von 108,8 g Zn(II)-Acetat-Dihydrat in 400 g Wasser zugegeben. Anschließend wurden zur Suspension 400 g tert.-Butanol gegeben. Die Suspension wurde bei 40°C weitere 30 min gerührt. Danach wurde der Feststoff abgesaugt. Der feuchte Filterkuchen (330 g) wurde mit 2000 ml Wasser mittels Ultraturrax innerhalb von 5 min dispergiert.

Beispiel 4: (Vergleich)

Die Synthese wurde in einem gereinigten und getrockneten 1-l-Rührautoklaven durchgeführt. Es wurden 80 g propoxyliertes Glyzerin mit einem Molekulargewicht von 400 g/mol in den Rührkessel gegeben und mit 250 ppm des Katalysators aus Beispiel 3 versetzt. Der Kesselinhalt wurde mit Stickstoff inertisiert und insgesamt 1 Stunde bei 125°C im Vakuum behandelt. Bei 115°C wurde innerhalb von 1 Stunde 820 g eines Gemischs aus 68 Gew.-% Propylenoxid und 32 Gew.-% Ethylenoxid zudosiert. Es wurde weitere 15 min gerührt und bei 105°C und 8 mbar entgast. Die Aufarbeitung des Produkts erfolgte durch Filtration. Das Polyol war trüb.

Hydroxylzahl: 33,9 mg KOH/g;

Viskosität bei 25°C: 4966 mPas

Gehalt an primären Hydroxylgruppen: 23 %

M_w : 15990 g/mol

D: 2,98 (Dispersität, Quotient aus M_w und M_n)

15

Beispiel 5: (Vergleich)

- Die Synthese wurde in einem gereinigten und getrockneten 1-l-Rührautoklaven durchgeführt. Es wurden 80 g propoxyliertes Glyzerin mit einem Molekulargewicht von 400 g/mol in den Rührkessel gegeben und mit 250 ppm des Katalysators aus Beispiel 3 versetzt. Der Kesselinhalt wurde mit Stickstoff inertisiert und insgesamt 1 Stunde bei 125°C im Vakuum behandelt. Bei 115°C wurde innerhalb von 45 min 560 g Propylenoxid und anschließend innerhalb von 45 min 260 g Ethylenoxid zudosiert. Es wurde weitere 15 Minuten gerührt und bei 105°C und 10 mbar entgast. Die Aufarbeitung des Produkts erfolgte durch Filtration. Das Polyol war weiß und dickflüssig.
- Hydroxylzahl: 37,4 mg KOH/g;
- 15 Viskosität bei 25°C: 1482 mPas
Gehalt an primären Hydroxylgruppen: 27 %
Mw: n.nwb., da Probe unlöslich

Beispiel 6

20

- Die Synthese wurde in einem gereinigten und getrockneten 10-l-Rührautoklaven durchgeführt. Es wurden 424,8 g propoxyliertes Glyzerin mit einem Molekulargewicht von 400 g/mol in den Rührkessel gegeben und mit 1,505 g des Katalysators aus Beispiel 3 (250 ppm bezogen auf den Feststoffgehalt) versetzt. Der Kesselinhalt wurde mit Stickstoff inertisiert und insgesamt 1,5 Stunden bei 110°C im Vakuum behandelt. Bei 125°C wurden 3,5 bar Stickstoff zugegeben und anschließend innerhalb von 3 Stunden insgesamt 3853,5 g Propylenoxid und 571,1 g Ethylenoxid zudosiert. Dabei blieb der Ethylenoxid-Gehalt im Gemisch bei 12,8 %, bis 87,5 % der Gesamtmenge an Alkylenoxid dosiert waren und wurde dann linear auf 0 % abgesenkt. Die Aufarbeitung des Produkts erfolgte durch Filtration. Das Polyol war klar.
- Hydroxylzahl: 35,0 mg KOH/g;
- 35 Viskosität bei 25°C: 845 mPas;
Gehalt an primären Hydroxylgruppen: 5,3 %
M_w 4107 g/mol
D: 1,13

40 Beispiel 7

- Die Synthese wurde in einem gereinigten und getrockneten 10-l-Rührautoklaven durchgeführt. Es wurden 423,4 g propoxyliertes Glyzerin mit einem Molekulargewicht von 400 g/mol in den Rührkessel gegeben und mit 1,50 g des Katalysators aus Beispiel 2 (312 ppm bezogen auf den Feststoffgehalt) versetzt. Der Kesselinhalt wurde mit Stickstoff inertisiert und insgesamt 1,5 Stunden

16

- bei 110°C im Vakuum behandelt. Bei 125°C wurden 3,5 bar Stickstoff zugegeben und anschließend innerhalb von 3 Stunden insgesamt 3819,2 g Propylenoxid und innerhalb von 2 Stunden 43 min 52 s 566,0 g Ethylenoxid zudosiert. Die Dosiergeschwindigkeit des Propylenoxids wurde dabei linear kontinuierlich innerhalb von 60 min von 0 g/h auf 1465,1 g/h gesteigert, 1 Stunde 7 Minuten 52 Sekunden konstant gehalten und in 36 Minuten auf 1759 g/Stunde linear kontinuierlich erhöht und anschließend 16 Minuten 8 Sekunden konstant gehalten. Zeitgleich mit Beginn der Dosierung des Propylenoxids wurde die Dosiergeschwindigkeit des Ethylenoxids in 60 Minuten von 0 auf 293,2 g/h gesteigert, 1 Stunde 7 Minuten und 52 Sekunden konstant gehalten und dann in 36 Minuten kontinuierlich linear auf 0 g/h abgesenkt. Der Startdruck betrug 3576 mbar, der Enddruck 7067 mbar. Es wurde weitere 25 min gerührt und anschließend 20 min bei 105°C und 6 mbar entgast. Die Aufarbeitung des Produkts erfolgte durch Filtration. Das Polyol war klar.
- Hydroxylzahl: 35,1 mg KOH/g;
Viskosität bei 25°C: 817 mPas;
- 20 Gehalt an primären Hydroxylgruppen: 4,3 %
M_w: 4111 g/mol
D:1,1

Beispiel 8: (Vergleich)

25

- Die Synthese wurde in einem gereinigten und getrockneten 1-l-Rührautoklaven durchgeführt. Es wurden 80g propoxyliertes Glyzerin mit einem Molekulargewicht von 400 g/mol in den Rührkessel gegeben und mit 250 ppm des Katalysators aus Beispiel 3 versetzt. Der Kesselinhalt wurde mit Stickstoff inertisiert und insgesamt 1 Stunde bei 125°C im Vakuum behandelt. Bei 115°C wurde erst 650 g Propylenoxid, anschließend 118 g Ethylenoxid und danach 98 g Propylenoxid zudosiert. Es wurde weitere 15 min gerührt und bei 105°C und 6 mbar entgast. Die Aufarbeitung des Produkts erfolgte durch Filtration. Das Polyol war trüb und derart hochviskos, daß eine Viskositätsmessung bei 25°C nicht möglich war.
- Hydroxylzahl: 35,4 mg KOH/g;
Viskosität bei 75°C: 95,8 mPas
Gehalt an primären Hydroxylgruppen: 7 %
- 40 D: 1,24

Beispiel 9: (Vergleich)

- Die Synthese wurde in einem gereinigten und getrockneten 1-l-Rührautoklaven durchgeführt. Es wurden 80 g propoxyliertes Glyzerin mit einem Molekulargewicht von 400 g/mol in den Rührkessel gegeben und mit 250 ppm des Katalysators aus Beispiel 3

17

versetzt. Der Kesselinhalt wurde mit Stickstoff inertisiert und insgesamt 1 Stunde bei 125°C im Vakuum behandelt. Bei 115°C wurde erst ein Gemisch aus 651 g Propylenoxid und 118 g Ethylenoxid und danach 98 g Propylenoxid zudosiert. Es wurde weitere 15 min
5 gerührt und bei 105°C und 6 mbar entgast. Die Aufarbeitung des Produkts erfolgte durch Filtration. Das Polyol war trüb.
Hydroxylzahl: 36,2 mg KOH/g ;
Viskosität bei 25°C: 719 mPas
Gehalt an primären Hydroxylgruppen: 6 %
10 D: 1,23

Beispiel 10

Die Synthese wurde in einem gereinigten und getrockneten 10-l-
15 Rührautoklaven durchgeführt. Es wurden 424,8 g propoxyliertes Glyzerin mit einem Molekulargewicht von 400 g/mol in den Rührkessel gegeben und mit 1,505 g des Katalysators aus Beispiel 2 (312 ppm bezogen auf den Feststoffgehalt) versetzt. Der Kesselinhalt wurde mit Stickstoff inertisiert und insgesamt 1 Stunde
20 bei 110°C im Vakuum behandelt. Bei 125°C wurden 3,5 bar Stickstoff zugegeben und anschließend innerhalb von 3 Stunden insgesamt 3853,5 g Propylenoxid und nach 1 Stunde Dosierung des Propylenoxids innerhalb von 2 Stunde 571,1 g Ethylenoxid zudosiert. Die Dosiergeschwindigkeit des Propylenoxids wurde dabei linear konti-
25 nuierlich innerhalb von 60 Minuten von 0 g/h auf 1759,9 g/h gesteigert, dann innerhalb von 2 Stunde auf 352,0 g/h abgesenkt. 1 Stunde nach Beginn der Dosierung des Propylenoxids wurde die Dosiergeschwindigkeit des Ethylenoxids in 2 Stunden von 0 auf 352,0 g/h gesteigert. Der Startdruck betrug 3525 mbar, der
30 Enddruck 7280 mbar. Es wurde weitere 30 Minuten gerührt und anschließend 35 Minuten bei 105°C und 10 mbar entgast. Die Aufarbeitung des Produkts erfolgte durch Filtration. Das Polyol war klar.
Hydroxylzahl: 35,8 mg KOH/g; V_{25} : 767 mPas;
35 Gehalt an primären Hydroxylgruppen: 46 %
 M_w : 3890 g/mol
D: 1,1

Beispiel 11: (Vergleich)

40

Die Synthese wurde in einem gereinigten und getrockneten 1-l-Rührautoklaven durchgeführt. Es wurden 80 g propoxyliertes Glyzerin mit einem Molekulargewicht von 400 g/mol in den Rührkessel gegeben und mit 250 ppm des Katalysators aus Beispiel 3
45 versetzt. Der Kesselinhalt wurde mit Stickstoff inertisiert und insgesamt 1 Stunde bei 125°C im Vakuum behandelt. Bei 115°C wurde erst 749 g Propylenoxid und anschließend 118 g Ethylenoxid

18

zudosiert. Es wurde weitere 15 min gerührt und bei 105°C und 9 mbar entgast. Die Aufarbeitung des Produkts erfolgte durch Filtration. Das Polyol war trüb.

Hydroxylzahl: 34,8 mg KOH/g;

5 Viskosität bei 75°C: 95,9 mPas

Gehalt an primären Hydroxylgruppen: 11 %

D: 1,27

Beispiel 12: (Vergleich)

10

Die Synthese wurde in einem gereinigten und getrockneten 1-l-Rührautoklaven durchgeführt. Es wurden 80g propoxyliertes Glycerin mit einem Molekulargewicht von 400 g/mol in den Rührkessel gegeben und mit 250 ppm des Katalysators aus Beispiel 3

15 versetzt. Der Kesselinhalt wurde mit Stickstoff inertisiert und insgesamt 1 Stunde bei 125°C im Vakuum behandelt. Bei 115°C wurde ein Gemisch aus 749 g Propylenoxid und 118 g Ethylenoxid zudosiert. Es wurde weitere 15 min gerührt und bei 105°C und 6 mbar entgast. Die Aufarbeitung des Produkts erfolgte durch

20 Filtration. Das Polyol war trüb.

Hydroxylzahl: 35,5 mg KOH/g;

Viskosität bei 25°C: 919 mPas

Gehalt an primären Hydroxylgruppen: 10 %

D: 1,34

25

Die Bestimmung des Gehaltes an primären Hydroxylgruppen wurde durchgeführt, indem die Hydroxylgruppen mit Trichloracetylisocyanat umgesetzt wurden und der so behandelte Polyetheralkohol mittels H-NMR vermessen wird. Dabei zeigen die umgesetzten

30 primären und sekundären Hydroxylgruppen unterschiedliche Peaks.

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch
5 katalytische Anlagerung von mindestens zwei Alkylenoxiden an
H-funktionelle Startsubstanzen, dadurch gekennzeichnet, daß
als Katalysator mindestens eine Multimetallcyanidverbindung
eingesetzt und im Verlaufe der Anlagerung der Alkylenoxide
10 an die Startsubstanz mindestens ein Oxyalkylenblock eingebaut
wird, bei dem eine gemeinsame Dosierung von mindestens
zwei Alkylenoxiden erfolgt, wobei während der gemeinsamen
Dosierung das Mengenverhältnis der Alkylenoxide zueinander
im Gemisch verändert wird.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der
Oxyalkylenblock, bei dem während der gemeinsamen Dosierung
das Mengenverhältnis der Alkylenoxide zueinander im Gemisch
verändert wird, aus zwei Alkylenoxiden besteht.
- 20 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch
gekennzeichnet, daß die Änderung des Mengenverhältnisses
der Alkylenoxide zueinander im Gemisch linear erfolgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch ge-
25 kennzeichnet, daß die Änderung des Mengenverhältnisses der
Alkylenoxide zueinander im Gemisch nicht linear erfolgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß der Oxyalkylenblock, bei dem eine gemeinsame
30 Dosierung von mindestens zwei Alkylenoxiden erfolgt, wobei
während der gemeinsamen Dosierung das Mengenverhältnis der
Alkylenoxide zueinander im Gemisch verändert wird, die
gesamte Polyetherkette umfaßt.
- 35 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß der Oxyalkylenblock, bei dem eine gemeinsame
Dosierung von mindestens zwei Alkylenoxiden erfolgt, wobei
während der gemeinsamen Dosierung das Mengenverhältnis der
Alkylenoxide zueinander im Gemisch verändert wird, am Ketten-
40 anfang der Polyetherkette eingebaut wird.

20

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Oxyalkylenblock, bei dem eine gemeinsame Dosierung von mindestens zwei Alkylenoxiden erfolgt, wobei während der gemeinsamen Dosierung das Mengenverhältnis der Alkylenoxide zueinander im Gemisch verändert wird, am Ketten-
5 ende der Polyetherkette eingebaut wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Oxyalkylenblock, bei dem eine gemeinsame
10 Dosierung von mindestens zwei Alkylenoxiden erfolgt, wobei während der gemeinsamen Dosierung das Mengenverhältnis der Alkylenoxide zueinander im Gemisch verändert wird, in der Mitte der Polyetherkette eingebaut wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß vor und/oder nach dem Oxyalkylenblock, bei dem eine gemeinsame Dosierung von mindestens zwei Alkylenoxiden
15 erfolgt, wobei während der gemeinsamen Dosierung das Mengenverhältnis der Alkylenoxide zueinander im Gemisch verändert wird, mindestens ein Block eingebaut wird, der nur aus einem Alkylenoxid oder aus einem Gemisch aus mindestens zwei Alkylenoxiden, deren Mengenverhältnis zueinander nicht verändert wird, eingebaut wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkylenoxide zum Aufbau des Oxyalkylen-
25 block, bei dem eine gemeinsame Dosierung von mindestens zwei Alkylenoxiden erfolgt, wobei während der gemeinsamen Dosierung das Mengenverhältnis der Alkylenoxide zueinander im Gemisch verändert wird, Ethylenoxid und Propylenoxid eingesetzt werden.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren zur Anlagerung der
30 Alkylenoxide Multimetallcyanidverbindungen eingesetzt werden.
12. Polyetheralkohole, herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 11.
13. Verwendung der Polyetheralkohole nach Anspruch 12 zur Herstellung von Polyurethanen.
- 40

21

14. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen Polyetheralkohole nach Anspruch 12 eingesetzt werden.

10**15****20****25****30****35****40****45**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/12276

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G65/26 C08G18/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 792 829 A (SENEKER STEPHEN D ET AL) 11 August 1998 (1998-08-11) cited in the application tables 1-4	1,2,4-6, 10-14
X	DD 275 695 A (SCHWARZHEIDE SYNTHESWERK VEB) 31 January 1990 (1990-01-31) cited in the application example 1	12-14
P,X	DATABASE WPI Section Ch, Week 200019 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 2000-217948 XP002165639 & JP 2000 044505 A (ASAHI DENKA KOGYO KK), 15 February 2000 (2000-02-15) abstract	11

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 April 2001

Date of mailing of the international search report

11/05/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

O'Sullivan, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/12276

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DD 237 178 A (ADW DDR) 2 July 1986 (1986-07-02) claims 1-4</p> <p>-----</p>	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/12276

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5792829 A	11-08-1998	US 5677413 A	14-10-1997
		AU 697065 B	24-09-1998
		AU 5598796 A	02-01-1997
		BR 9602801 A	22-04-1998
		CA 2178134 A	16-12-1996
		CN 1145915 A	26-03-1997
		EP 0807651 A	19-11-1997
		JP 9003183 A	07-01-1997
		SG 63654 A	30-03-1999
DD 275695 A	31-01-1990	NONE	
JP 2000044505 A	15-02-2000	NONE	
DD 237178 A	02-07-1986	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/12276

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G65/26 C08G18/48

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 792 829 A (SENEKER STEPHEN D ET AL) 11. August 1998 (1998-08-11) in der Anmeldung erwähnt Tabellen 1-4 ---	1,2,4-6, 10-14
X	DD 275 695 A (SCHWARZHEIDE SYNTHESWERK VEB) 31. Januar 1990 (1990-01-31) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 1 ---	12-14
P,X	DATABASE WPI Section Ch, Week 200019 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 2000-217948 XP002165639 & JP 2000 044505 A (ASAHI DENKA KOGYO KK), 15. Februar 2000 (2000-02-15) Zusammenfassung --- -/-	11



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. April 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11/05/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

O'Sullivan, T

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/12276

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DD 237 178 A (ADW DDR) 2. Juli 1986 (1986-07-02) Ansprüche 1-4 -----	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/12276

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5792829 A	11-08-1998	US 5677413 A	14-10-1997
		AU 697065 B	24-09-1998
		AU 5598796 A	02-01-1997
		BR 9602801 A	22-04-1998
		CA 2178134 A	16-12-1996
		CN 1145915 A	26-03-1997
		EP 0807651 A	19-11-1997
		JP 9003183 A	07-01-1997
		SG 63654 A	30-03-1999
DD 275695 A	31-01-1990	KEINE	
JP 2000044505 A	15-02-2000	KEINE	
DD 237178 A	02-07-1986	KEINE	